

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202202

(43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl.

C08F 6/00

(21)Application number : 02-331285

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 29.11.1990

(72)Inventor : TSUTSUMI KATSUAKI  
INASAWA SHINTARO

## (54) PURIFICATION OF MODIFIED POLYOLEFIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To purify a maleic anhydride-modified polyolefin at improved purification efficiency by performing extraction with a specified mixed solvent at a controlled temperature under a controlled pressure and rinsing the product with a low-molecular weight dialkyl ketone.

CONSTITUTION: A polyolefin (e.g. polypropylene) is grafted in a molten state with maleic anhydride into a powdery or particulate modified polyolefin. To purify this polyolefin, it is extracted with a mixed solvent of an 8C or lower aromatic hydrocarbon (e.g. toluene) and a 6C or lower dialkyl ketone (e.g. diethyl ketone) at a temperature between the melting temperature of the polyolefin minus 80° C and the melting temperature of the polyolefin minus 20° C under a pressure of 1kg/cm<sup>2</sup> or below, and then rinsed with a dialkyl ketone having a molecular weight lower than that of the above dialkyl ketone (e.g. acetone) to purify the modified polyolefin at good efficiency.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 6/00識別記号  
MFL庁内整理番号  
8016-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリオレフィンの精製方法

⑯ 特 願 平2-331285

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 堤 克 明 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内⑲ 発 明 者 稲 沢 伸 太 郎 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

変性ポリオレフィンの精製方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 溶融状態で無水マレイン酸を用いてグラフト変性して得られた粉状または粒状の変性ポリオレフィンを精製するにあたり、炭素数8以下の芳香族炭化水素と炭素数6以下のジアルキルケトンの混合溶剤を用い、該変性ポリオレフィンの融解温度マイナス80℃と融解温度マイナス20℃の間で、圧力1.0Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)以下の条件で溶剤抽出操作をした後、上記ジアルキルケトンより低分子量のジアルキルケトンを用いてリンス操作を行なうことを特徴とする変性ポリオレフィンの精製方法。

(2) 溶剤抽出操作の温度が、該変性ポリオレフィンの融解温度マイナス80℃と融解温度マイナス20℃との間であつ該混合溶剤の沸点であり、溶剤抽出操作の圧力が大気圧である、請求項1に記載の変性ポリオレフィンの精製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は変性ポリオレフィンの精製方法に関する。該本発明による方法で精製された変性ポリオレフィンは、熱可塑性樹脂を利用した多層積層物を製造する際に接着層として使用するほか、種々の樹脂とのブレンド材料として用いられる。

## &lt;従来の技術&gt;

無水マレイン酸を用いてグラフト変性したポリオレフィンを精製することは、衛生性、接着性等の観点から非常に重要であり、従来より種々の方法を用いて実施されている。具体的には、

① 溶液状態でグラフト変性した後アセトンを用いて再沈澱処理および洗浄処理を行なう方法(特公昭52-32654、特公昭44-15422)。

② 変性ポリオレフィンを溶解した後エマルジョン状態とし、水洗により不純物を除去する方法(特開昭61-266411)。

③ 変性ポリオレフィンに加圧水蒸気を吹き付けて

洗浄する方法。

④変性ポリオレフィンの良溶媒である芳香族溶剤を使用して洗浄する方法（特開昭54-99193）。

⑤変性ポリオレフィンの貧溶媒であるケトン系溶剤を使用して特定の温度範囲で洗浄する方法（特開平2-185505）。

等の方法が公知である。

しかしながら、上記の各方法は実際の商業生産を考えた場合には必ずしも有効な方法ではない。すなわち、①、②は変性ポリオレフィンを溶剤に溶解させるため多量の溶剤と大容量の設備を必要とし、精製のためのコストがかかりすぎる。③は本発明者らの検討によれば不純物の除去効率が悪く、高品質の変性ポリオレフィンが製造できない。④は変性ポリオレフィンを溶解させないため精製コストは比較的安くなるが、ポリオレフィンの良溶媒を使用するため変性ポリオレフィンの一部が溶解し溶剤分離工程でトラブルを起こすことが多い。また精製物の回収率が低くなり全体のコ

融解温度マイナス20℃の間で、圧力1.0Kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）以下の条件で溶剤抽出操作をした後、上記ジアルキルケトンより低分子量のジアルキルケトンを用いてリンス操作を行なうことにより、非常に効率的な精製が可能なることを見出し、本発明を完成するに至った。特に大気圧下、該混合溶剤の沸点下で溶剤抽出操作を行なうことによりさらに効率的な変性ポリオレフィンの精製が可能である。

本発明にいうリンス操作とは、変性ポリオレフィンに、溶剤抽出操作後もなお付着残存する不純物を洗い流す操作をいう。

本発明において精製の対象となる変性ポリオレフィンとは、溶融状態で無水マレイン酸とラジカル開始剤を用いてポリオレフィンをグラフト変性して得られたポリマーで、粉状または粒状（ペレット）である。粒子の形状は特に問わないが、抽出効率の点から平均粒径5mm以下のものが好ましい。本発明の効果は溶融状態での変性以外の方法で得られた変性ポリオレフィンにも有効である

ストとしては必ずしも優位でない。⑤は精製効率は比較的優れるが、変性ポリプロピレン等の比較的高融解温度を持つ変性ポリオレフィンを精製する場合、溶剤の沸点よりかなり高い温度で精製するため、10Kg/cm<sup>2</sup>程度の耐圧容器が必要となる。従って使用可能な設備が限定されるとともに設備にかかるコスト、操作性、安全性等の問題が生じる。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は上記従来技術の欠点を克服し、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを精製する際に、高い精製効率を有しかつ低コストである、商業生産上非常に価値のある方法を提供するものである。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは鋭意研究の結果、溶融状態で無水マレイン酸を用いてグラフト変性して得られた粉状または粒状の変性ポリオレフィンを精製するにあたり、炭素数8以下の芳香族炭化水素と炭素数6以下のジアルキルケトンの混合溶剤を用い、該変性ポリオレフィンの融解温度マイナス80℃と

が、製造コストの観点からは溶融変性ポリオレフィンが有利である。変性度は無水マレイン酸に基づく基の含量で0.05～3.0重量%であり、この他に未反応の無水マレイン酸、無水マレイン酸の低分子量重合体（重合度2～10）、ラジカル開始剤分解物の残査等の不純物を0.2～1.0重量%程度含んでいる。

変性ポリオレフィンとして使用されるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等のオレフィンの単独重合体またはこれらのオレフィンの2種以上のランダムないしブロック共重合体、もしくはこれらオレフィンを主成分とした酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との2元又は多元共重合体である。具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピ

レン-ブテン-1共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-無水マレイン酸-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の亜鉛塩等である。これらは、単独もしくは2種以上混合して用いてもよい。但しこれらのポリオレフィン融解温度が90℃以上、好ましくは120℃以上である必要がある。90℃未満の場合は抽出過程で樹脂の溶解が起こり効率的な精製が不可能になる。これらのポリオレフィンのうち、本発明の効果が最も発揮されるのはプロピレン系の重合体すなわちポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体の場合である。

本発明に於て、精製の第一段階で使用する溶剤は、炭素数8以下の芳香族炭化水素と炭素数6以下のジアルキルケトンの混合溶剤である。炭素数8以下の芳香族炭化水素の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができる。炭素数6以下のジアルキルケトンとしては、アセトン、エチルメチルケトン、

ジエチルケトン、イソブチルメチルケトン等を挙げるができる。これらの溶剤の適切な混合比率は変性ポリオレフィンの種類によって異なってくるので一概に決められないが、芳香族炭化水素50～90重量%、アルキルケトン10～50重量%の範囲が好ましい。芳香族炭化水素が多すぎると樹脂の溶解が起こり後処理が困難になる。また芳香族炭化水素に対する無水マレイン酸の溶解度はそれほど大きくないため抽出効率が悪くなる。アルキルケトンが多すぎると混合溶剤の樹脂への浸透が不十分になりやはり抽出効率が低下する。

上記の各溶剤は任意の組合せで使用できる訳ではなく、混合溶剤の沸点と変性ポリオレフィンの融解温度の関係から考えて、圧力が1Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)以下になるような組合せ及び溶剤組成を選択しなければならない。好ましくは混合溶剤の沸点で、大気圧開放系で蒸発溶剤を冷却凝縮させ循環運転(いわゆる還流)することが望ましい。これは以下の理由による。すなわち、沸点で

運転することにより系内温度の厳密なコントロールが不要になること、圧力がかからないため耐圧容器を必要としないので設備にかかるコストが大幅に縮小されるためである。また設備の制約が少なく広範囲の設備が利用可能となる利点もある。

混合溶剤による抽出は、変性ポリオレフィンの融解温度マイナス80℃と融解温度マイナス20℃の間で実施する必要がある。ここで言う融解温度とは、DSC、DTA等で測定されるポリオレフィン結晶の融解吸熱曲線のピーク温度を意味する。抽出温度が融解温度マイナス80℃以下では溶剤の樹脂への浸透が不十分で抽出効率が低い。また融解温度マイナス20℃以上では変性ポリオレフィンの溶解が起こり問題である。

抽出に必要な時間は温度との兼ね合いで決定されるが一般的には所定温度に達してから2時間程度で十分である。それ以上時間を長くしても平衡に達しており抽出効率はほとんど変化しない。抽出操作を2回以上行なうことは抽出効率を向上させる意味からは有効であるが、精製工程に時間が

かかりすぎ、商業的には有利とは言えない。抽出に必要な混合溶剤の量は変性ポリオレフィン中の不純物量に依存するが、一般的には変性ポリオレフィンの3倍～7倍重量の範囲が適当である。溶剤量を増やせば抽出効率は向上するが、大きな設備が必要になり、作業の効率から考えると得策ではない。抽出に使用する容器については特に限定はなく、種々の設備が利用可能である。攪拌機付オートクレーブが一般的であるが、攪拌は特に必須ではなく変性ポリオレフィンを容器内に固定したまま溶剤を循環使用するような設備も利用可能である。

本発明の精製の第二段階は、溶剤抽出に使用したアルキルケトンよりも低分子量のアルキルケトンを用いてリンスすることによる。具体的に使用できる溶剤はさきに示したが、このうちアセトンが最も好ましい。これは抽出効率が低いことおよび乾燥工程での乾燥時間が短縮できることによる。

上述のリンス工程は本発明の中心をなすもので

あり、本工程を経ることにより変性ポリオレフィンからの不純物除去効率が飛躍的に向上する。ここで使用する溶剤はアルキルケトンであり、かつ抽出工程で使用したアルキルケトンより低分子量であることが必須である。この理由は明確ではないが以下のように推定される。

抽出工程を経た変性ポリオレフィン中には含浸した溶剤とかなりの量の不純物が残存している。これを抽出溶剤と違う溶剤でリンスすると含浸溶剤と外部溶剤の拡散が促進され、含浸溶剤が外部へ移動するのに伴って不純物を同伴するものと推定される。この際にリンス溶剤が抽出溶剤と同一であると溶剤の拡散が不十分で不純物が完全に抽出されない。本発明者らの検討によると、リンス溶剤の分子量が抽出溶剤の分子量より大きい場合も不純物の抽出が不十分で、かつ乾燥時間が長くなるという欠点が生じるため好ましくない。

本発明におけるリンス工程は、変性ポリオレフィンが溶解しない範囲であれば特に温度コントロールを必要としない。一般的には常温～50℃

程度の範囲で行なうのが良い。不純物の拡散にはある程度の時間を要するのでリンス時間は一般的には5時間以上が必要である。好ましくは24時間以上行なうのがよい。この間は特に攪拌は不要で、溶剤中に変性ポリオレフィンを浸しておくだけでよい。但しリンス溶剤に浸す際に抽出工程で使用した混合溶剤が変性ポリオレフィン中に残存していなければならない。混合溶剤が残存しないと溶剤の拡散が外部から内部への一方的になり不純物の抽出が行なわれない。リンス溶剤の量は特に規定するものではないが、ベースの変性ポリオレフィンに対して、3倍～7倍重量が適当である。該重量が3倍未満では抽出効率が不十分で、7倍を越しても抽出効率はそれほど向上せず設備や作業効率の点で経済的に不利となる。

本発明による方法を用いて精製された変性ポリオレフィンには、実質的に不純物を含まない様に作用する結果、衛生性、外観、接着性能に優れ、食品用途等に利用する多層積層物の材料として広く使用できる様になる。

#### <実施例>

以下本発明を実施例により更に説明する。

(変性ポリオレフィンの製造) ポリプロピレン粉末(MFR: 0.8) 100重量部に過酸化ベンゾイル1.0重量部、無水マレイン酸1.5重量部を添加後ヘンシェルミキサーにて混合し、40mmφ、L/D28のベント付き押出機にて220℃で押出変性し、水冷後ペレット化した。ここで得た変性ポリプロピレン-Aを沸騰キシレンに溶解した後、アセトンを使用して再沈、充分アセトンにて洗浄した後、60℃で12時間減圧乾燥を行うことにより、変性ポリプロピレン-Aの標準精製品(以下、単に「標準精製品」と呼ぶ。)を得た。該標準精製品について赤外吸収スペクトル分析法でポリプロピレンにグラフトされた無水マレイン酸に基づく基を定量した結果、0.67重量%を得た。変性ポリプロピレン-Aについての無水マレイン酸に基づく基は1.26重量%であった。従って変性ポリプロピレン-Aは0.59重量%の不純物を含んでいる。また変

性ポリプロピレン-Aの融解温度は159℃であった。

#### 実施例1

還流冷却器付20L容器に上記変性ポリプロピレン-Aを3kg、トルエン9kg、エチルメチルケトン3kgを仕込み、攪拌しながら98℃(沸点)にて2時間大気圧下で還流操作をして抽出を行なった。40℃まで冷却後、溶剤のみを抜き出しアセトン10kgを加えた。そのまま常温(25℃)で24時間放置後、溶剤を抜き出し、変性ポリプロピレンは80℃で10時間真空乾燥し、溶剤は完全に除去した(残留溶剤量0.1%未満)。

精製した変性ポリプロピレン中の無水マレイン酸に基づく基は0.67重量%であり、さきにした標準精製品の値と良く一致した。すなわち、本発明による方法を用いて得られた精製変性ポリプロピレン中には不純物は実質的に含まれていない。

#### 実施例2

耐圧オートクレーブを用い実施例1と同様な組成で103℃で2時間の抽出操作を実施した。このときの圧力は0.3Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)であった。後処理は実施例1と同様に行なった。精製した変性ポリプロピレン中の無水マレイン酸に基づく基は0.67重量%であり、さきに示した標準精製品の値と良く一致した。すなわち、本発明による方法を用いて得られた精製変性ポリプロピレン中には不純物は実質的に含まれていない。

#### 実施例3

実施例1で使用した容器を用い、変性ポリプロピレン3kgに対し、キシレン8kg、イソブチルメチルケトン7kgの混合溶剤で90℃、3時間、大気圧下で抽出を実施した。冷却後アセトン10kgを使用して実施例1と同様にリンス操作を行なった。精製した変性ポリプロピレン中の無水マレイン酸に基づく基は0.67重量%であり、さきに示した標準精製品の値と良く一致した。すなわち、本発明による方法を用いて得られた精

ロピレンを3倍量のエチルメチルケトンを使用し、常温で24時間リンス操作をした。得られた精製物中の無水マレイン酸に基づく基は0.95重量%であり、0.28重量%相当の無水マレイン酸成分に基づく不純物を含んでおり衛生上問題がある。

#### <発明の効果>

本発明による方法を用いれば、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの精製が非常に効率高く実施できる。

本発明による方法を用いて精製された変性ポリオレフィン、実質的に不純物を含まないので、衛生性、外管、接着性能に優れ、食品用途等に利用する多層積層物用の材料として広く使用できる。

製変性ポリプロピレン中には不純物は実質的に含まれていない。

#### 比較例1

実施例1で使用した容器を用い、変性ポリプロピレン3kgに対して溶剤としてトルエンだけを12kg使用して110℃(沸点)で還流抽出操作を行なった。この場合樹脂の溶解が起こり、系内の粘度が増加したため攪拌機が停止するトラブルを生じた。また濾過や抜き出しが非常に困難で満足な精製物は得られなかった。

#### 比較例2

比較例1と同様に90℃での抽出を5時間実施した。その後実施例1の方法に準じてアセトンでのリンス及び後処理を行なった。得られた精製物中の無水マレイン酸に基づく基は0.97重量%であり、0.30重量%相当の無水マレイン酸成分に基づく不純物を含んでおり衛生上問題がある。

#### 比較例3

実施例1と同様にして溶剤抽出した変性ポリプ

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 實